

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/083418 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B41C 1/05**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04162

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2002 (15.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 18 987.7 18. April 2001 (18.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF DRUCKSYSTEME GMBH** [DE/DE];
Sieglesstrasse 25, 70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KACZUN, Jürgen** [DE/DE]; In den Backhauswiesen 15, 67157 Wachenheim (DE). **SCHADEBRODT, Jens** [DE/DE]; Neue Mainzer Strasse 71, 55129 Mainz (DE). **HILLER, Margit** [DE/DE]; Friedhofsweg 2, 97753 Karlstadt (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Is, enbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LASER ENGRAVABLE FLEXOGRAPHIC PRINTING ELEMENTS COMPRISING RELIEF-FORMING ELASTOMERIC LAYERS THAT CONTAIN SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE

(54) Bezeichnung: LASERGRAVIERBARE FLEXODRUCKELEMENTE MIT RELIEFBILDENDEN ELASTOMEREN SCHICHTEN ENTHALTEND SYNDIOTAKTISCHES 1,2-POLYBUTADIEN

(57) Abstract: The invention relates to a laser engravable flexographic printing element, comprising an elastomeric, relief-forming, laser engravable, thermally and/or photochemically cross-linkable layer on a flexible dimensionally stable support. Said elastomeric layer contains as a binding agent at least 5 wt % syndiotactic 1,2-polybutadiene with a 1,2-linked butadiene unit content of between 80 and 100 %, a degree of crystallinity of between 5 and 30 % and an average molar mass of between 20,000 and 300,000 g/mol.

(57) Zusammenfassung: Lasergravierbares Flexodruckelement, umfassend auf einem flexiblen, dimensionsstabilen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch und/oder photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.-% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20000 bis 300000 g/mol.



WO 02/083418 A1

Lasergravierbare Flexodruckelemente mit reliefbildenden elastomeren Schichten
5 **enthaltend syndiotaktisches 1,2-Polybutadien**

Die Erfindung betrifft lasergravierbare Flexodruckelemente mit reliefbildenden elastomeren Schichten enthaltend syndiotaktisches 1,2-Polybutadien, Verfahren zur Herstellung von Reliefdruckelementen aus den lasergravierbaren Flexodruckelementen sowie die Verwendung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien als Bindemittel in den elastomeren reliefbildenden Schichten.

15 Die konventionelle Technik zur Herstellung von Flexodruckplatten durch Auflegen einer photographischen Maske auf ein photopolymeres Aufzeichnungselement, Bestrahlen des Elementes mit aktinischem Licht durch diese Maske sowie Auswaschen der nicht polymerisierten Bereiche des belichteten Elementes mit einer Entwicklerflüssigkeit wird in steigendem Maße durch Techniken ersetzt, bei denen Laser zur Anwendung kommen.

Bei der Laser-Direktgravur werden Vertiefungen mit Hilfe eines ausreichend leistungsstarken Lasers, insbesondere mittels eines IR-Lasers, direkt in eine dazu geeignete elastomere Schicht eingraviert, wodurch ein zum Drucken geeignetes Relief gebildet wird. Hierzu müssen große Mengen des Materials, aus dem das druckende Relief besteht, entfernt werden. Eine typische Flexodruckplatte ist beispielsweise zwischen 0,5 und 7 mm dick und die nichtdruckenden Vertiefungen in der Platte sind zwischen 0,3 und 3 mm tief. Die Technik der Laser-Direktgravur zur Herstellung von Flexodruckformen hat daher erst in den letzten Jahren mit dem Aufkommen verbesserter Lasersysteme auch wirtschaftliches Interesse gefunden, obwohl die Lasergravur von Gummidruckzylindern mit CO₂-Lasern grundsätzlich seit den späten 60er Jahren bekannt ist. Somit ist auch der Bedarf an geeigneten lasergravierbaren Flexodruckelementen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckelementen mittels Lasergravur deutlich größer geworden.

WO 93/23252 offenbart lasergravierbare, flexographische Druckelemente umfassend auf
35 einem Träger eine lasergravierbare, elastomere Schicht enthaltend mindestens ein
thermoplastisches Elastomer als Bindemittel sowie Verfahren zur Herstellung von
flexographischen Druckplatten. Dabei wird die lasergravierbare elastomere Schicht

thermochemisch durch Erwärmen oder photochemisch durch Bestrahlen mit aktinischem Licht verstärkt und anschließend das druckende Relief mit einem Laser eingraviert. Als Bindemittel nennt die Schrift Copolymere von Butadien und Styrol, Copolymere von Isopren und Styrol, Styrol-Dien-Styrol-Dreiblockcopolymere wie Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (SBS), Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (SIS) oder Polystyrol-Poly(ethylenbutylen)-Polystyrol (SEBS). Ferner werden allgemein nicht vernetzte Polybutadiene und Polyisoprene genannt.

EP-A 0 076 588 offenbart photovernetzbar flexographische Druckelemente enthaltend eine Mischung aus 30 bis 70% syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 20%, einem Gehalt an 1,2-verknüpften Einheiten von 85% und einem Molgewicht oberhalb 100 000 g/mol und 70 bis 30% cis-1,4-Polyisopren. Die Druckelemente werden mit UV-Licht bildmäßig belichtet und durch Auswaschen der unvernetzten Bereiche mit einem organischen Lösungsmittel entwickelt.

US 4,517,278 offenbart eine flexographische Druckplatte, die aus einer photosensitiven Formmasse schmelzgepresst wird, wobei die Formmasse syndiotaktisches 1,2-Polybutadien (I), das mit der Lösung eines ethylenisch ungesättigten Monomers (II) gequollen ist, und einen Photoinitiator (III) enthält. (I) weist ein mittleres Molekulargewicht von 10 000 bis 300 000 g/mol, einen Gehalt an 1,2-verknüpften Polybutadieneinheiten von mindestens 80% und einen Kristallinitätsgrad von 10 bis 30% auf. (II) ist ein Ester der Methacrylsäure mit einem C₄-C₂₀-Alkanol und (III) ist Benzoin oder ein Benzoinalkylether. Zur Herstellung werden Pellets aus (I) in einer Lösung von (II) gequollen und anschließend in 0,1 bis 10 mm dicke Platten schmelzgepresst. Dieses Verfahren ist nur diskontinuierlich durchführbar und aufwendig. Die in den Beispielen hergestellten Druckplatten benötigen zur Entwicklung Xylol als Auswaschmittel. Shore A-Härten von 60 bis 65 werden nur unter Mitverwendung größerer Mengen von nicht vernetzenden Weichmachern wie Vinylethern oder Phthalaten erreicht. Diese bilden bei der Lasergravur Schmelzränder.

Nachteilig an den bekannten Bindemitteln sind die zum Teil langen Belichtungsdauern bei photochemischer Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schichten sowie die nicht immer zufriedenstellende Auflösung und Schärfe der eingravierten druckenden Reliefs.

Aufgabe der Erfindung ist es, verbesserte lasergravierbare Flexodruckelemente bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein lasergravierbares Flexodruckelement, umfassend auf einem flexiblen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch oder photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.-% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol.

Unter dem Begriff „lasergravierbar“ ist zu verstehen, dass die elastomere reliefbildende Schicht die Eigenschaft besitzt, Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines IR-Lasers, zu absorbieren, so dass sie an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl ausreichender Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst wird. Vorzugsweise wird die Schicht dabei, ohne vorher zu schmelzen, verdampft oder thermisch oder oxidativ zersetzt, und werden ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt.

Die unter Verwendung des speziellen syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens als Bindemittel hergestellten elastomeren reliefbildenden Schichten ergeben bei der Lasergravur sehr scharfe und hoch aufgelöste Reliefelemente. Bei der Lasergravur bilden sich keine Schmelzränder, sondern lediglich schwache Ablagerungen, die mechanisch oder durch einfache Nachbehandlung mit Wasser oder Alkohol entfernt werden können. Ferner sind die elastomeren reliefbildenden Schichten durch Bestrahlung mit UV-A-Licht extrem schnell photovernetzbar.

Die genannten Vorteile werden bereits ohne die Mitverwendung von Additiven wie Weichmachern, ethylenisch ungesättigten, vernetzend wirkenden Monomeren oder Initiatoren in den reliefbildenden elastomeren Schichten erzielt.

Bevorzugt enthält die reliefbildende elastomere, lasergravierbare Schicht jedoch

(a) 50 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel als Komponente A bestehend aus

(a1) 5 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%, syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Komponente A1, und

(a2) 0 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% weiterer Bindemittel als Komponente A2,

wobei die Summe der Komponenten A1 und A2 100 Gew.-% ergibt,

5

(b) 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% vernetzender oligomerer Weichmacher, die reaktive Gruppen in der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder endständige Gruppen aufweisen als Komponente B,

10 (c) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigter Monomere als Komponente C,

(d) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallender Initiatoren als Komponente D, und

15

(e) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% Absorber für Laserstrahlung als Komponente E,

20

(f) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% weiterer üblicher Additive als Komponente F.

wobei die Summe der Komponenten A bis F 100 Gew.-% ergibt.

25 Als Komponente A1 enthält die elastomere reliefbildende Schicht syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol. Bevorzugt beträgt der Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten 90 bis 95 %, besonders bevorzugt 90 bis 92 %, der Kristallinitätsgrad von 10 bis 30 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 % und die mittlere Molmasse von 80 000 bis 200 000 g/mol,
30 besonders bevorzugt von 100 000 bis 150 000 g/mol.

35 Als Komponente A2 enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls weitere Bindemittel. Prinzipiell sind sowohl elastomere Bindemittel wie auch thermoplastisch elastomere Bindemittel geeignet. Beispiele für geeignete Bindemittel sind die bekannten Dreiblockcopolymere vom SIS- oder SBS-Typ, die auch ganz oder teilweise hydriert sein können. Es können auch elastomere Polymere vom Ethylen/Propylen/Dien-Typ,

Ethylen/Acrylsäure-Kautschuke oder elastomere Polymere auf Basis von Acrylaten bzw. Acrylat-Copolymeren eingesetzt werden. Weitere Beispiele für geeignete Polymere sind in DE-A 22 15 090, EP-A 084 851, EP-A 819 984 oder EP-A 553 662 offenbart. Es können auch zwei oder mehr verschiedene weitere Bindemittel eingesetzt werden.

5

Als Komponente B enthält die elastomere reliefbildende Schicht vernetzende oligomere Weichmacher, die reaktive Gruppen in der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder endständige Gruppen aufweisen. Geeignete Weichmacher sind beispielsweise Polybutadienöle, Polyisoprenöle, Allylcitrate und weitere Allylgruppen enthaltende synthetische Weichmacher mit einer Viskosität von 500 bis 150 000 mPas bei 25°C, die funktionelle Endgruppen wie OH-Gruppen aufweisen können. Geeignet sind ferner ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Undecansäure, Erucasäure und deren Derivate, beispielsweise deren Ester, sowie ungesättigte Terpene und deren Derivate.

15

Als vernetzende oligomere Weichmacher bevorzugt sind die genannten Polybutadienöle und Polyisoprenöle. Diese weisen bevorzugt eine Viskosität von 500 bis 100 000 mPas, besonders bevorzugt von 500 bis 10 000 mPas bei 25°C auf. Geeignet sind beispielsweise Polybutadienöle der Firmen Chemetall, Hüls und Elf Atochem. Diese weisen ein Molekulargewicht von ca. 1000 bis ca. 3000 g/mol, einen Gehalt an 1,2-verknüpften Einheiten von häufig 40 bis 50%, oft auch nur von ca. 20% oder 1 %, einen Flammpunkt von 170°C bis 300 °C und eine Viskosität von 700 bis 100 000 mPas bei 25°C auf.

Durch die Verwendung der vernetzend wirkenden oligomeren Weichmacher werden Schmelzerscheinungen bei der Lasergravur besonders effizient vermieden. Ferner wird ein besonders guter Farbübertrag der druckenden Reliefschichten erreicht, beispielsweise mit wasserbasierten oder alkoholbasierten Druckfarben oder UV-härtbaren Druckfarben.

Als Komponente C enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls ethylenisch ungesättigte Monomere. Die ethylenisch ungesättigten Monomere sind vorteilhaft, aber nicht notwendig, da die elastomere reliefbildende Schicht auch in ihrer Abwesenheit vernetzen kann. Die Monomere sollen mit den Bindemitteln verträglich sein und mindestens eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen. Geeignete Monomere haben im allgemeinen einen Siedepunkt von mehr als 100 °C bei Atmosphärendruck und ein Molekulargewicht von bis zu 3 000 g/mol, vorzugsweise bis zu 2 000 g/mol. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen

30
35

oder Hydroxyethern und -estern, Styrol oder substituierte Styrole, Ester der Fumar- oder Maleinsäure oder Allylverbindungen erwiesen. Beispiele für geeignete Monomere sind Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, Isobornylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Dioctylfumarat und N-Dodecylmaleimid. Es können auch Gemische verschiedener Monomere eingesetzt werden.

Als Komponente D enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren. Die Anwesenheit von Photoinitiatoren ist nicht notwendig, aber vorteilhaft, da die elastomere reliefbildende Schicht auch in Abwesenheit von Photoinitiatoren photochemisch vernetzt werden kann. Soll die elastomere reliefbildende Schicht thermisch vernetzt werden, dann ist die Anwesenheit von thermisch zerfallenden Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, im allgemeinen erforderlich. Die elastomere reliefbildende Schicht kann auch photochemisch und thermisch vernetzt werden, wobei als Komponente D Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren enthalten sein können.

Geeignete Photoinitiatoren sind Benzoin oder Benzoinderivate, wie Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzilderivate wie Benzilketale, Acylarylphosphinoxide, Acylarylphosphinsäureester und Mehrkernchinone, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll. Bevorzugt werden solche Photoinitiatoren eingesetzt, die eine hohe Absorption zwischen 300 und 450 nm aufweisen.

Geeignete thermisch zerfallende Initiatoren sind beispielsweise Peroxyester, wie t-Butylperoctoat, t-Amylperoctoat, t-Butylperoxyisobutyrat, t-Butylperoxymaleinsäure, t-Amylperbenzoat, Di-t-butylldiperoxyphthalat, t-Butylperbenzoat, t-Butylperacetat oder 2,5-Di(benzoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, bestimmte Diperoxyketale wie 1,1-Di(t-amyldiperoxy)cyclohexan, 1,1-Di(t-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Di(t-butylperoxy)butan oder Ethyl-3,3-di(t-butylperoxy)butyrat, bestimmte Dialkylperoxide wie Di-t-butylperoxid, t-Butylcumolperoxid, Dicumolperoxid oder 2,5-Di(t-butylperoxy)2,5-dimethylhexan, bestimmte Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid oder Diacetylperoxid, bestimmte t-Alkylhydroperoxide wie t-Butylhydroperoxid, t-Amylhydroperoxid, Pinanhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Weiterhin geeignet sind auch bestimmte Azoverbindungen wie beispielsweise 1-(t-Butylazo)formamid, 2-(t-Butylazo)isobutyronitril, 1-(t-Butylazo)cyclohexancarbonitril, 2-(t-Butylazo)-2-methylbutanitril, 2,2'-Azobis(2-

acetoxypropan), 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril).

Als Komponente E kann die elastomere reliefbildende Schicht Absorber für Laserstrahlung
5 enthalten. Die Gegenwart der Absorber ist vorteilhaft, aber nicht notwendig, sofern die Bindemittel bereits Laserstrahlung geeigneter Wellenlänge, beispielsweise die eines CO₂-Lasers absorbieren. Geeignete Absorber für Laserstrahlung weisen eine hohe Absorption im Bereich der Laserwellenlänge auf. Insbesondere sind Absorber geeignet, die eine hohe Absorption im nahen Infrarot, sowie im längerwelligen VIS-Bereich des
10 elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Derartige Absorber eignen sich besonders zur Absorption der Strahlung von leistungsstarken Nd-YAG-Lasern (1064 nm) sowie von IR-Diodenlasern, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen.

15 Beispiele für geeignete Absorber für Laserstrahlung sind im infraroten Spektralbereich stark absorbierende Farbstoffe wie beispielsweise Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Cyanine, Chinone, Metall-Komplex-Farbstoffe wie Dithiolene oder photochrome Farbstoffe.

20 Weiterhin geeignete Absorber sind anorganische Pigmente, insbesondere intensiv gefärbte anorganische Pigmente wie beispielsweise Chromoxide, Eisenoxide, Ruß oder metallische Partikel.

Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind feinteilige Rußsorten mit einer
25 Partikelgröße zwischen 10 und 50 nm.

Weiterhin besonders geeignete Absorber für Laserstrahlung sind eisenhaltige Feststoffe, insbesondere intensiv gefärbte Eisenoxide. Derartige Eisenoxide sind kommerziell erhältlich und werden üblicherweise als Farbpigmente oder als Pigmente für die
30 magnetische Aufzeichnung eingesetzt. Geeignete Absorber für Laserstrahlung sind beispielsweise FeO, Goethit (alpha-FeOOH), Akaganeit (beta-FeOOH), Lepidokrokit (gamma-FeOOH), Hämatit (alpha-Fe₂O₃), Maghämit (gamma-Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄) oder Berthollide. Weiterhin können dotierte Eisenoxide oder Mischoxide von Eisen mit anderen Metallen eingesetzt werden. Beispiele für Mischoxide sind Umbra Fe₂O₃ x n
35 MnO₂ oder Fe_xAl_(1-x)OOH, insbesondere verschiedene Spinellschwarz-Pigmente wie Cu(Cr,Fe)₂O₄, Co(Cr,Fe)₂O₄ oder Cu(Cr,Fe,Mn)₂O₄. Beispiele für Dotierungsstoffe sind beispielsweise P, Si, Al, Mg, Zn oder Cr. Derartige Dotierungsstoffe werden im Regelfalle

- in geringen Mengen im Zuge der Synthese der Oxide zugegeben, um Partikelgröße und Partikelform zu steuern. Die Eisenoxide können auch beschichtet sein. Derartige Beschichtungen können beispielsweise aufgebracht werden, um die Dispergierbarkeit der Partikel zu verbessern. Diese Beschichtungen können beispielsweise aus anorganischen Verbindungen wie SiO_2 und/oder AlOOH bestehen. Es können aber auch organische Beschichtungen, beispielsweise organische Haftvermittler wie Aminopropyl(trimethoxy)silan aufgebracht werden. Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind FeOOH , Fe_2O_3 sowie Fe_3O_4 , ganz besonders bevorzugt ist Fe_3O_4 .
- 10 Als Komponente F kann die elastomere reliefbildende Schicht weitere Additive enthalten. Weitere Additive sind nicht vernetzende Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Verträglichkeitsvermittler oder Dispergierhilfsmittel.
- Die erfindungsgemäßen Flexodruckelemente weisen den üblichen Schicht-Aufbau auf und bestehen aus einem flexiblen dimensionsstabilem Träger, gegebenenfalls einer elastomeren Unterschicht, einer oder mehrerer elastomeren reliefbildender, lasergravierbarer Schichten, wobei die verschiedenen Schichten durch Haftschichten verbunden sein können, und einer gegebenenfalls mit einer Entklebungsschicht (Release-layer) beschichteten Schutzfolie.
- 20 Die erfindungsgemäßen Flexodruckelemente umfassen einen flexiblen, dimensionsstabilen Träger. Beispiele geeigneter flexibler dimensionsstabiler Träger für lasergravierbare Flexodruckelemente sind Platten, Folien sowie konische und zylindrische Röhren (sleeves) aus Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder Nickel oder aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat, Polyamid, Polycarbonat, gegebenenfalls auch Gewebe und Vliese, wie Glasfasergewebe sowie Verbundmaterialien, z.B. aus Glasfasern und Kunststoffen. Als dimensionsstabile Träger kommen vor allem dimensionsstabile Trägerfolien wie beispielsweise Polyesterfolien, insbesondere PET- oder PEN-Folien in Frage.
- 30 Von besonderem Vorteil sind flexible metallische Träger, die so dünn sind, dass sie um Druckzylinder gebogen werden können. Sie sind andererseits aber auch dimensionsstabil und so dick, dass der Träger bei der Produktion des lasergravierbaren Elementes oder der Montage der fertigen Druckplatte auf den Druckzylinder nicht geknickt wird.
- 35 Auf dem Träger liegt, gegebenenfalls auf einer elastomeren Unterschicht, die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht vor.

Die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht kann auch mehrschichtig aufgebaut sein. Diese lasergravierbaren, vernetzbaren Teilschichten können von gleicher, in etwa gleicher oder von unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung sein. Ein derartiger mehrschichtiger Aufbau, besonders ein zweischichtiger Aufbau, ist manchmal vorteilhaft, weil dadurch Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften unabhängig voneinander optimiert werden können, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen. Das lasergravierbare Flexodruckelement kann beispielsweise eine dünne lasergravierbare Oberschicht aufweisen, deren Zusammensetzung im Hinblick auf optimale Farbübertragung ausgewählt wurde, während die Zusammensetzung der darunter liegenden Schicht im Hinblick auf optimale Härte oder Elastizität ausgewählt wurde.

Die Dicke der elastomeren reliefbildenden, lasergravierbaren Schicht bzw. aller reliefbildenden Schichten zusammen beträgt im Regelfalle zwischen 0,1 und 7 mm. Die Dicke wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck der Druckplatte gewählt.

Die erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelemente können optional weitere Schichten umfassen. Beispielsweise kann sich zwischen dem Träger und der bzw. den lasergravierbaren Schicht(en) eine elastomere Unterschicht befinden, die nicht notwendigerweise lasergravierbar sein muss. Mit einer derartigen Unterschicht können die mechanischen Eigenschaften der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne dass die Eigenschaften der eigentlichen druckenden Reliefschicht beeinflusst werden. Dem gleichen Zweck dienen sogenannte elastische Unterbauten, die sich auf der zur lasergravierbaren Schicht entgegengesetzten Seite des dimensionsstabilen Trägers befinden.

Weitere Schichten können Haftschichten sein, die den Träger mit darüber liegenden Schichten oder verschiedene Schichten untereinander verbinden.

Des weiteren kann das lasergravierbare Flexodruckelement gegen mechanische Beschädigung durch eine, beispielsweise aus PET bestehende Schutzfolie geschützt werden, die sich auf der jeweils obersten Schicht befindet, und die jeweils vor dem Gravieren mit Lasern entfernt wird. Die Schutzfolie kann zur Erleichterung des Abziehens auch silikonisiert oder mit einer geeigneten Entklebeschicht versehen sein.

Das lasergravierbare Flexodruckelement kann beispielsweise durch Lösen bzw. Dispergieren aller Komponenten in einem geeigneten Lösemittel und Aufgießen auf einen

Träger hergestellt werden. Bei mehrschichtigen Elementen können in an sich bekannter Art und Weise mehrere Schichten aufeinander gegossen werden. Alternativ können die Einzelschichten beispielsweise auf temporäre Träger gegossen und die Schichten anschließend durch Kaschieren miteinander verbunden werden. Insbesondere
5 photochemisch vernetzbare Systeme können durch Extrudieren und/oder Kalandrieren hergestellt werden. Diese Technik kann prinzipiell auch für thermisch vernetzbare Systeme eingesetzt werden, sofern nur solche Komponenten eingesetzt werden, die bei der Prozesstemperatur noch nicht vernetzen.

- 10 Aus den erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelementen werden durch thermische und/oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht und Eingravieren eines druckenden Reliefs Reliefdruckelemente erhalten.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung eines
15 Reliefdruckelements mit den Schritten

- (i) thermische oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht des erfindungsgemäßen Flexodruckelements, und
- 20 (ii) Eingravieren des erfindungsgemäßen druckenden Reliefs in die vernetzte, elastomere reliefbildende Schicht mittels eines Lasers.

Die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht ist photochemisch und/oder thermisch vernetzbar. Die photochemische Vernetzung erfolgt insbesondere durch
25 Bestrahlen mit kurzwelligem sichtbaren oder langwelligem ultravioletttem Licht. Naturgemäß ist aber auch Strahlung höherer Energie, wie kurzwelliges UV-Licht oder Röntgenstrahlung, oder - bei geeigneter Sensibilisierung - auch längerwelliges Licht prinzipiell geeignet. Insbesondere eignet sich auch Elektronenstrahlung zur Vernetzung.

30 Mit den erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelementen werden besonders niedrige Bestrahlungszeiten für die photochemische Vernetzung realisiert. Diese kann erfindungsgemäß nur 10 s bis 5 min gegenüber 5 bis 30 min unter Verwendung von Materialien nach dem Stand der Technik betragen.

35 Die thermische Vernetzung wird im allgemeinen durch Erwärmung des Flexodruckelements auf Temperaturen von im allgemeinen 80 bis 220 °C, vorzugsweise 120 bis 200 °C über einen Zeitraum von 2 bis 30 min bewirkt.

Zur Lasergravur eignen sich insbesondere CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm, aber auch Nd-YAG-Laser (1064 nm) und IR-Diodenlaser bzw. Festkörperlaser, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen. Es können aber auch Laser mit kürzeren Wellenlängen eingesetzt werden, vorausgesetzt der Laser weist eine ausreichende Intensität auf. Beispielsweise können auch ein frequenzverdoppelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden oder auch Eximerlaser (z.B. 248 nm). Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus den Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

Die Reliefschicht wird sehr vollständig durch den Laser entfernt, so dass eine intensive Nachreinigung im Regelfalle nicht notwendig ist. Falls gewünscht, kann die erhaltene Druckplatte aber noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist einfache Behandlung mit Wasser oder Methanol völlig ausreichend.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert

Beispiele 1 - 6 und Vergleichsbeispiele A und B

Einsatzstoffe:

Kraton® D-1161	SIS-Blockcopolymer von Kraton Polymers (Bindemittel)
Kraton® D-1102	SIS-Blockcopolymer von Kraton Polymers (Bindemittel)
JSR RB 810	syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit 90 % 1,2-Einheiten, einem Kristallinitätsgrad von ca. 15 % und einem mittleren Molekulargewicht von etwa 120 000 g/mol von JSR (Bindemittel)
Lithene® PH	Oligomeres Polybutadienöl mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2600 g/mol der Chemetall GmbH (Weichmacher)
Laurylacrylat	(vernetzendes Monomer)
1,6-Hexandioldiacrylat	(vernetzendes Monomer)

	1,6-Hexandioldivinylether	(vernetzendes Monomer)
	Plastomoll® DNA	Diisononyladipat
	Lucirin® BDK	Benzildimethylketal der BASF AG (Photoinitiator)
	Dicumylperoxid	(thermischer Initiator)
5	Kerobit® TBK	2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol von Raschig (Stabilisator)
	Printex® A	feinteiliger Ruß von Degussa-Hüls (Laserstrahlung absorbierendes Material)
	Toluol	(Lösemittel)

10

Beispiel 1

124 g JSR RB 810, 16 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK werden bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Die erhaltene homogene Lösung wird auf 70°C abgekühlt und mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleich großes Stück einer zweiten PET-Folie kaschiert. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht photochemisch wie unten erläutert vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

25

Beispiel 2

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 116 g JSR RB 810, 24 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

30

Beispiel 3

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 116 g JSR 810, 16 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

Beispiel 4

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem
5 Unterschied, dass 108 g JSR RB 810, 16 g Lithene PH, 24 g Hexandioldivinylether, 8 g
Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g
Toluol gelöst werden.

Beispiel 5

Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem
Unterschied, dass 92 g JSR RB 810, 32 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene PH, 8 g
Laurylacrylat, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei
15 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

Beispiel 6

20 108,8 g JSR RB 810, 16 g Plastomoll® DNA, 16 g Lithene PH und 1,6 g Kerobit® TBK
und 16 g Printex® A werden in einem Laborkneteter bei einer vorgegebenen Temperatur
von 100°C 15 Minuten geknetet.

Der so erhaltene Compound (158,4 g) wird bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Nach dem
25 Abkühlen der Lösung auf 60°C werden 1,6 g Dicumylperoxid hinzugefügt. Nach
Homogenisierung durch Rühren wird die erhaltene Lösung mit Hilfe eines Rakelmessers
so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trocken-
schichtdicke von jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden
zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet.
30 Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleichgroßes Stück einer
zweiten PET-Folie kaschiert. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht 15
Minuten bei 160°C thermisch vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

Vergleichsbeispiel A

124 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene® PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK werden bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Die erhaltene homogene Lösung wird auf 70°C abgekühlt und mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von
5 jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleich großes Stück einer zweiten PET-Folie kaschiert. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht photochemisch nach der unten erläuterten Verfahrensweise vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

10

Vergleichsbeispiel B

Analog dem in Vergleichsbeispiel A beschriebenen Verfahren werden Schichten
15 hergestellt, mit dem Unterschied, dass 124 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene® PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

20 Vernetzung

Photochemische Vernetzung

Die photochemische Vernetzung der beschriebenen Beispielschichten wurde mit einem
25 nyloflex® F III-Belichter der BASF Drucksysteme GmbH vorgenommen, indem zunächst die transparente PET-Schutzfolie entfernt wurde und anschließend für die jeweilige Dauer der Belichtungsreihe mit UVA-Licht vollflächig ohne Vakuum bestrahlt wurde.

30 Thermische Vernetzung

Zur thermischen Vernetzung wurde zunächst die transparente PET-Schutzfolie entfernt und die Schicht anschließend für die Dauer der Vernetzung bei der gewählten Temperatur ohne Inertisierung erhitzt.

35

Dauer der Vernetzung

Die aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Schichten wurden jeweils in Schritten von einer Minute Vernetzungsdauer photochemisch bzw. thermisch vernetzt. Durch mechanische Messungen an einem Zugdehnungsmessgerät Typ 1435 (Zwick GmbH & Co.) wurde diejenige Belichtungszeit, bei welcher die Bruchspannung maximal war, als optimale Vernetzungsdauer t_{opt} ermittelt und für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele eine unvernetzte Schicht mit dieser optimalen Vernetzungsdauer vernetzt. Von den so vernetzten Schichten sowie den entsprechenden unvernetzten Schichten als Referenz wurden folgende Eigenschaften bestimmt:

- Reißkraft und Reißdehnung bei optimaler Vernetzungsdauer (mit Zugdehnungsmessgerät Typ 1435, Zwick GmbH & Co.)
- Härte nach DIN 53505 in °Shore A (mit Härtemessgerät Typ U 72/80E, Heinrich Bareiss Prüfgerätebau GmbH)

Die Vernetzungsbedingungen (optimale Vernetzungsdauer t_{opt} und Vernetzungstyp) und die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Bsp. Nr	Vernetzungsmethode	Vernetzungsbedingungen		Reißkraft [MPa]		Reißdehnung [%]		mech. Härte [°Shore A]	
		t_{opt} [min]	Art	U*	V**	U	V	U	V
A	photochemisch	5	UVA	1,4	3,6	2000	1000	< 30	32
B	photochemisch	5	UVA	2,8	8,5	1040	1080	47	59
1	photochemisch	1	UVA	5,2	4,0	1230	250	50	62
2	photochemisch	1	UVA	4,5	3,3	1150	250	48	60
3	photochemisch	1	UVA	4,3	3,3	1130	100	48	68
4	photochemisch	1	UVA	6,1	10,8	1130	760	46	66
5	photochemisch	1	UVA	2,9	7,1	1000	250	44	67
6	thermisch	5	160°C	4,7	6,1	700	590	50	64

*U = unvernetzt

**V = vernetzt

Lasergravurversuche:

Für die Lasergravurversuche wurde eine Laseranlage mit rotierender Außentrommel eingesetzt (Meridian Finesse, Fa. ALE), die mit einem CO₂-Laser mit 250 W Ausgangsleistung ausgerüstet war. Der Laserstrahl wurde auf einen Durchmesser von 20 µm fokussiert. Die zu gravierenden Flexodruckelemente wurden mit Klebeband auf die Trommel geklebt und die Trommel auf 250 U/min beschleunigt.

Zur Beurteilung des Lasergravurergebnisses wurde jeweils der Buchstabe A (Schriftart Helvetica, Schriftgröße 24 pt) als Positiv in das vernetzte Material eingraviert. Die Auflösung betrug 1270 dpi. Zur Beurteilung der Qualität wurde ein Ausschnitt des eingravierten Buchstaben A durch ein Lichtmikroskop bei 32-facher Vergrößerung fotografisch abgebildet. Weiterhin wurden zwei Linien der Breite 20 µm in einem Abstand von 20 µm in das jeweilige Material eingraviert. Von den Negativlinienpaaren wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

Für beide Elemente (Buchstabe A und Negativlinienpaar) wurden jeweils 3 Merkmale auf einer Notenskala von 1-5 beurteilt.

20

RS Randschärfe (Schärfe der Oberflächenränder)

- 1: Keine Unregelmäßigkeiten oder Ausbrüche
- 2: Nur vereinzelt Wellenbildung oder Ausbrüche
- 3: Wiederholte Ausbrüche und Deformationen mit geringer Amplitude
- 4: Zahlreiche Unregelmäßigkeiten, Ausbrüche, Verformungen
- 5: Keine randscharfen Abschnitte vorhanden, Konturen nicht erkennbar

25

TD Tiefendefinition (Form und Gleichmäßigkeit der Relieftiefen)

- 1: Tiefen scharf begrenzt, gleichförmige Flanken
- 2: Tiefen leicht deformiert, Flanken schwach gefurcht
- 3: Wiederholte Deformationen der Tiefen, Flanken gefurcht oder verschwommen
- 4: Tiefen häufig deformiert, Flanken unregelmäßig und stark gefurcht
- 5: Keine Tiefendefinition, Tiefen zugesetzt oder uneinheitlich verschmolzen

30

OG Oberflächengüte (Qualität der Reliefoberfläche)

- 1: Keine Ablagerungen auf der Oberfläche erkennbar
- 2: Wenige Ablagerungen auf der Oberfläche, nur einzelne Partikel

35

3: Wiederholte Ablagerungen und Rückstände

4: Zahlreiche Ablagerungen und Rückstände, Verklumpungen und Anhäufungen

5: Oberfläche durchgehend verschmutzt, zerschmolzen, überhäuft mit Ablagerungen

- 5 Die Figuren 1.1 - 1.8 und 2.1 - 2.8 zeigen die der Beurteilung zugrunde liegenden fotografischen sowie rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

10

Es zeigen:

- | | | |
|----|----------|---|
| | Fig. 1.1 | eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 1 |
| 15 | Fig. 1.2 | eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 2 |
| | Fig. 1.3 | eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 3 |
| | Fig. 1.4 | eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 4 |
| | Fig. 1.5 | eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 5 |
| | Fig. 1.6 | eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 6 |
| 20 | Fig. 1.7 | eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Vergleichsbeispiel A |
| | Fig. 1.8 | eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Vergleichsbeispiel B |
| | | |
| | Fig. 2.1 | eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 1 |
| | Fig. 2.2 | eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 2 |
| 25 | Fig. 2.3 | eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 3 |
| | Fig. 2.4 | eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 4 |
| | Fig. 2.5 | eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 5 |
| | Fig. 2.6 | eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Beispiel 6 |
| | Fig. 2.7 | eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Vergleichsbeispiel A |
| 30 | Fig. 2.8 | eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaars - Vergleichsbeispiel B |

In Tabelle 2 sind die Beurteilungen der genannten Merkmale sowie das arithmetische Mittel aller Merkmale zusammengestellt.

35

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Buchstabe A nach Abb. 1.x			Negativlinienpaar nach Abb. 2.x			Durchschnitt über alle Merkmale
	RS	TD	OG	RS	TD	OG	
1	2	2	1	1	1	2	1,5
2	1	1	2	1	2	1	1,3
3	1	2	1	2	3	3	2,0
4	2	1	2	2	3	2	2,0
5	1	1	2	2	3	2	1,8
6	1	3	2	3	4	3	2,7
A	5	5	5	5	5	4	4,8
B	4	3	4	5	4	4	4,0

Anhand der beurteilten Merkmale lässt sich die überlegene Qualität der mittels Lasergravur erzeugten Reliefelemente bei Flexodruckelementen basierend auf syndiotaktischem 1,2-Polybutadien (Beispiele) im Vergleich zu herkömmlichen Flexodruckelementen (Vergleichsbeispiele) erkennen. In allen Erfindungsbeispielen können feinste Reliefelemente wie die gezeigten Negativlinienpaare in hoher Güte abgebildet werden. Weiterhin ist die Qualität von größeren eingravierten Reliefelemente, wie beispielhaft am Ausschnitt des Buchstaben A gezeigt, bei Flexodruckelementen auf Basis von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien deutlich besser, da starke Schmelz-erscheinungen oder Materialablagerungen auf der druckenden Oberfläche vermieden werden.

Patentansprüche

- 5 1. Lasergravierbares Flexodruckelement, umfassend auf einem flexiblen, dimensionsstabilen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch und/oder photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.-% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und
10 einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol.
2. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht enthält:
- 15 (a) 50 bis 99,9 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel als Komponente A bestehend aus
- (a1) 5 bis 100 Gew.-% syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren
20 Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Komponente A1, und
- (a2) 0 bis 95 Gew.-% weiterer Bindemittel als Komponente A2,
- 25 wobei die Summe der Komponenten A1 und A2 100 Gew.-% ergibt.
- (b) 0,1 bis 30 Gew.-% vernetzender oligomerer Weichmacher, die reaktive Gruppen in der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder endständige Gruppen aufweisen, als Komponente B,
- 30 (c) 0 bis 25 Gew.-% ethylenisch ungesättigter Monomere als Komponente C,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallender Initiatoren als Komponente D,
- 35 (e) 0 bis 20 Gew.-% Absorber für Laserstrahlung als Komponente E, und
- (f) 0 bis 30 Gew.-% weiterer üblicher Additive als Komponente F,

wobei die Summe der Komponenten A bis F 100 Gew.-% ergibt.

3. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polybutadienölen, Polyisoprenölen oder Allylgruppen enthaltenden Weichmachern, die funktionelle Endgruppen aufweisen können, mit einer Viskosität von 500 bis 150 000 mPas bei 25°C.
4. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B ein Polybutadienöl mit einer Viskosität von 500 bis 100 000 mPas bei 25°C ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines Reliefdruckelements mit den Schritten
 - (i) thermische oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht eines Flexodruckelements, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist, und
 - (ii) Eingravieren eines druckenden Reliefs in die vernetzte, elastomere reliefbildende Schicht mittels eines Lasers.
6. Verwendung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100 %, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30 % und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Bindemittel in elastomeren reliefbildenden Schichten lasergravierbarer Druckelemente.



Fig. 1.1

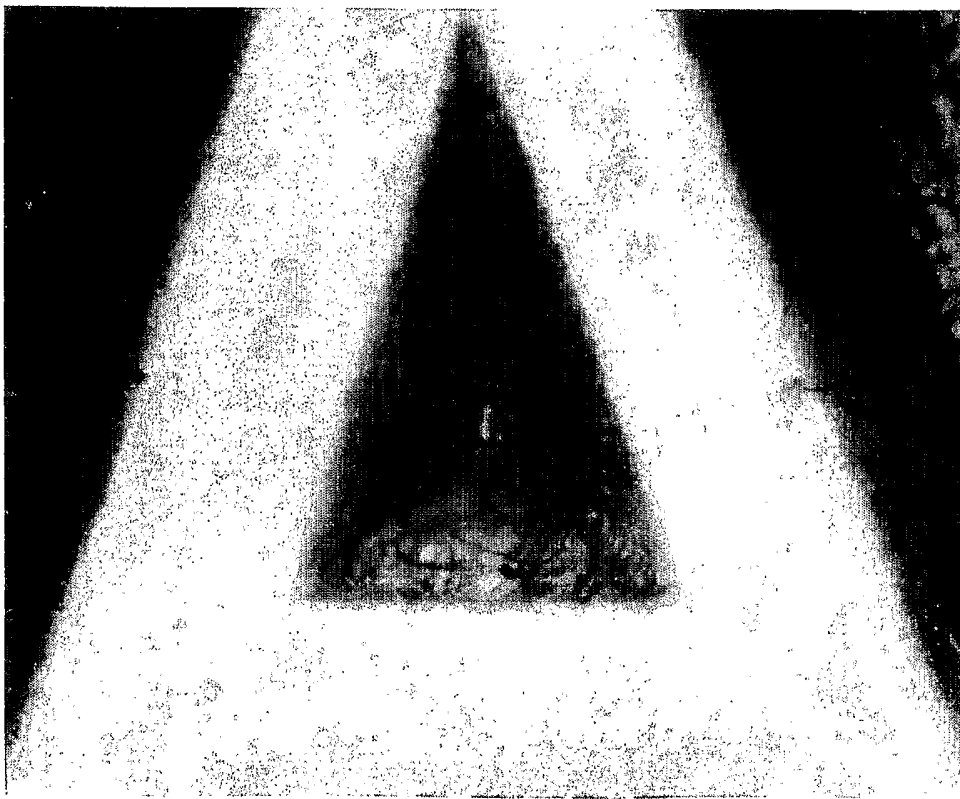


Fig. 1.2

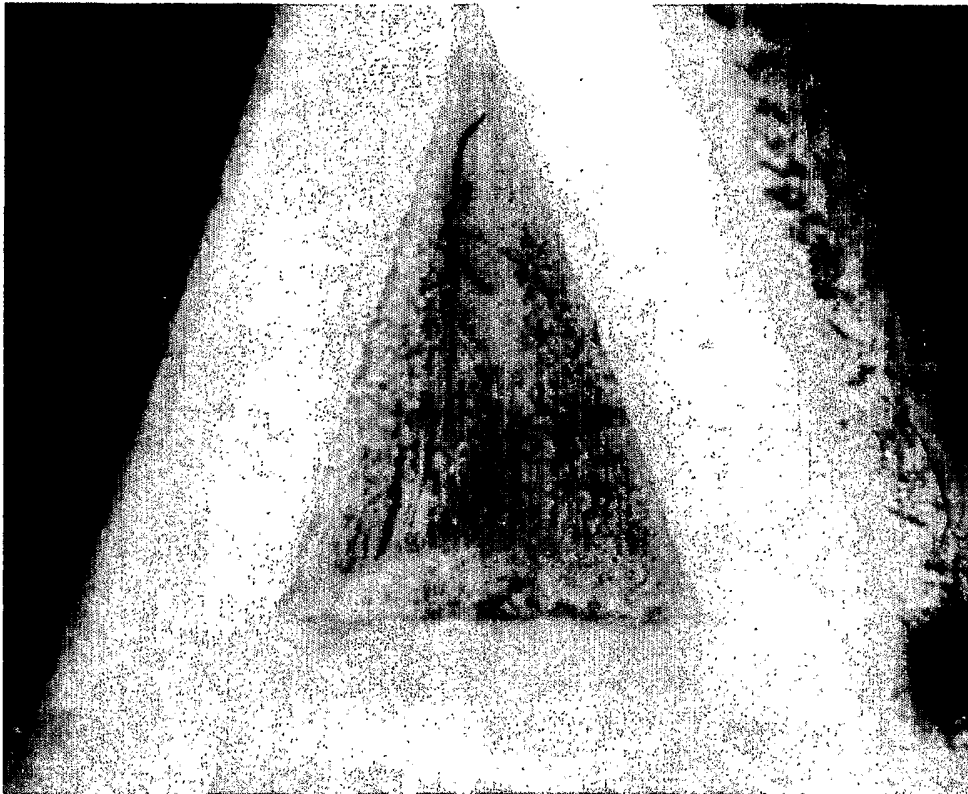


Fig. 1.3

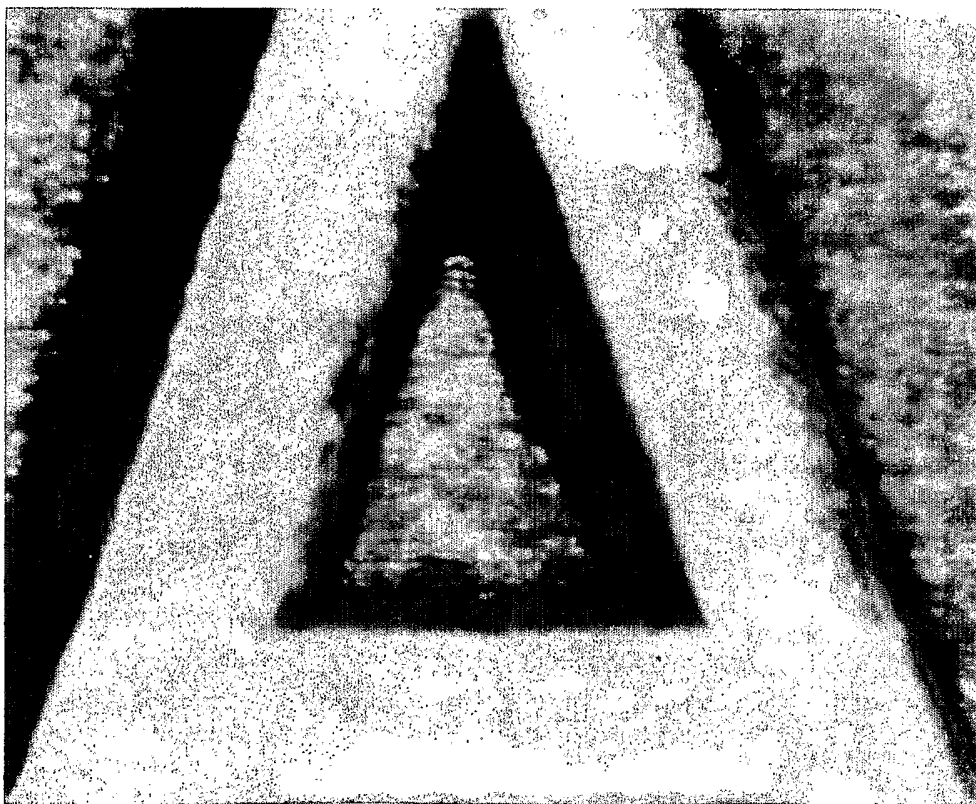


Fig. 1.4

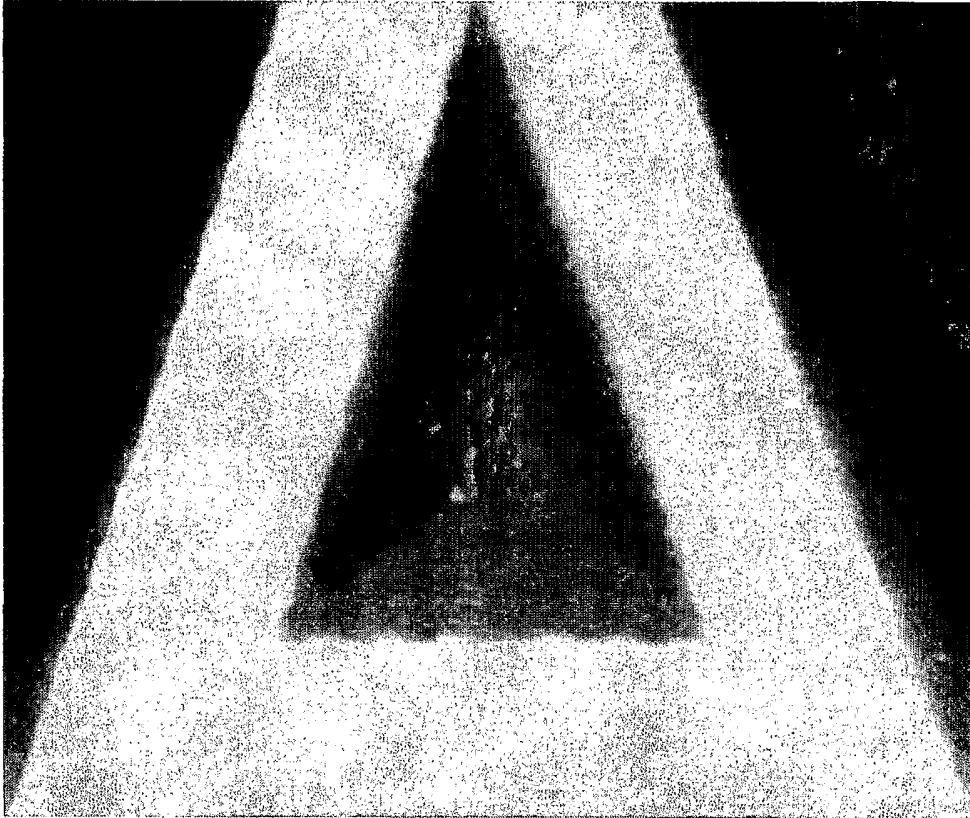


Fig. 1.5

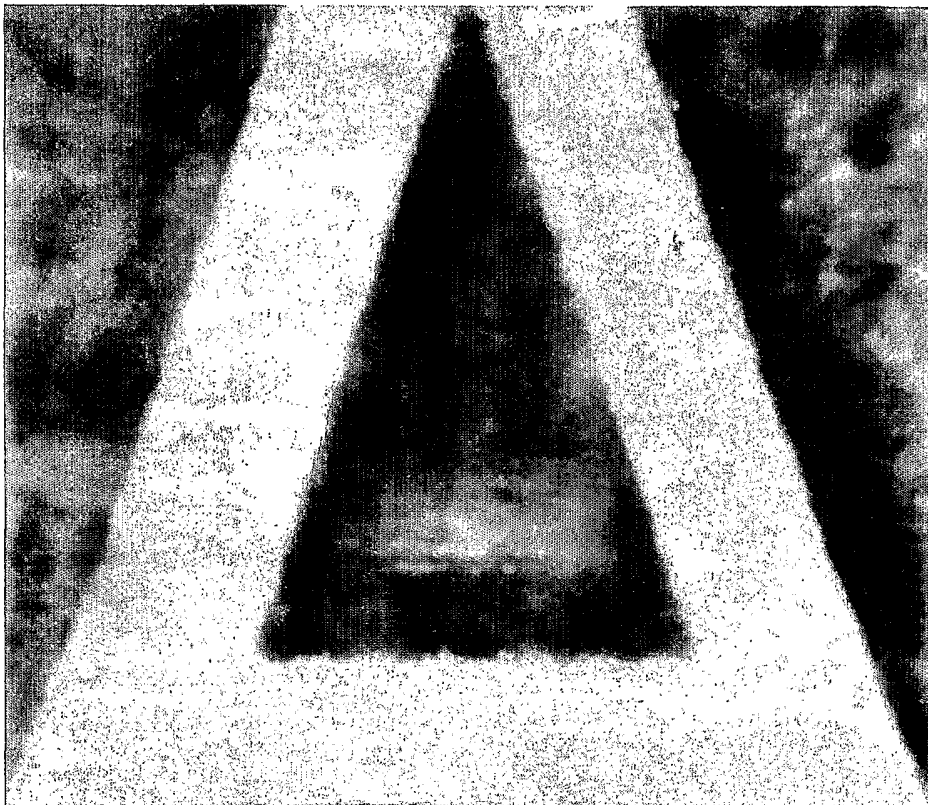


Fig. 1.6



Fig. 1.7



Fig. 1.8



Fig. 2.1

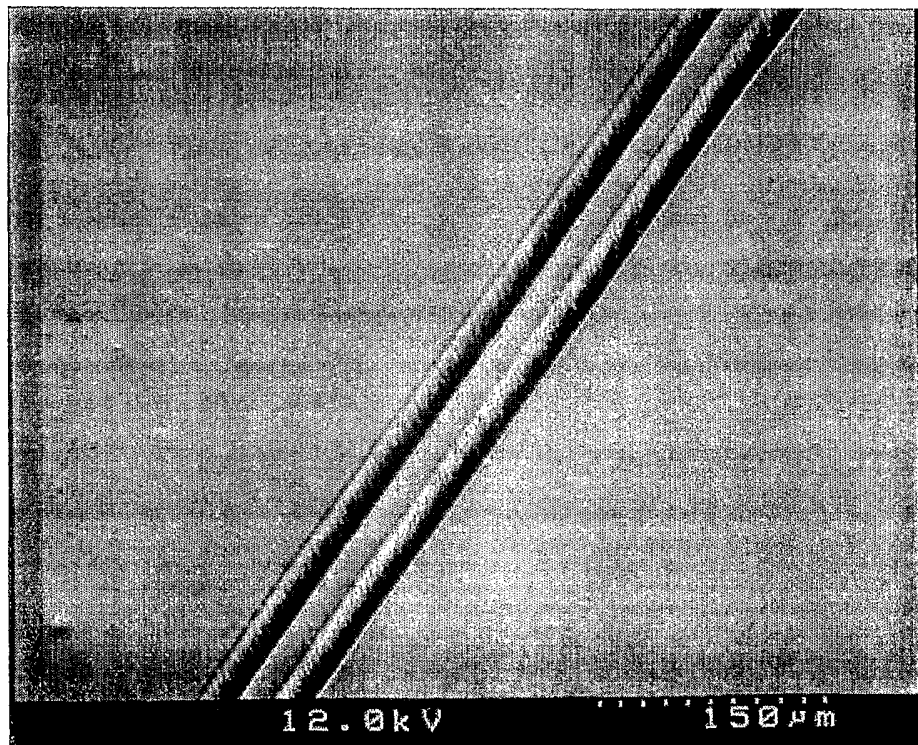


Fig. 2.2



Fig. 2.3

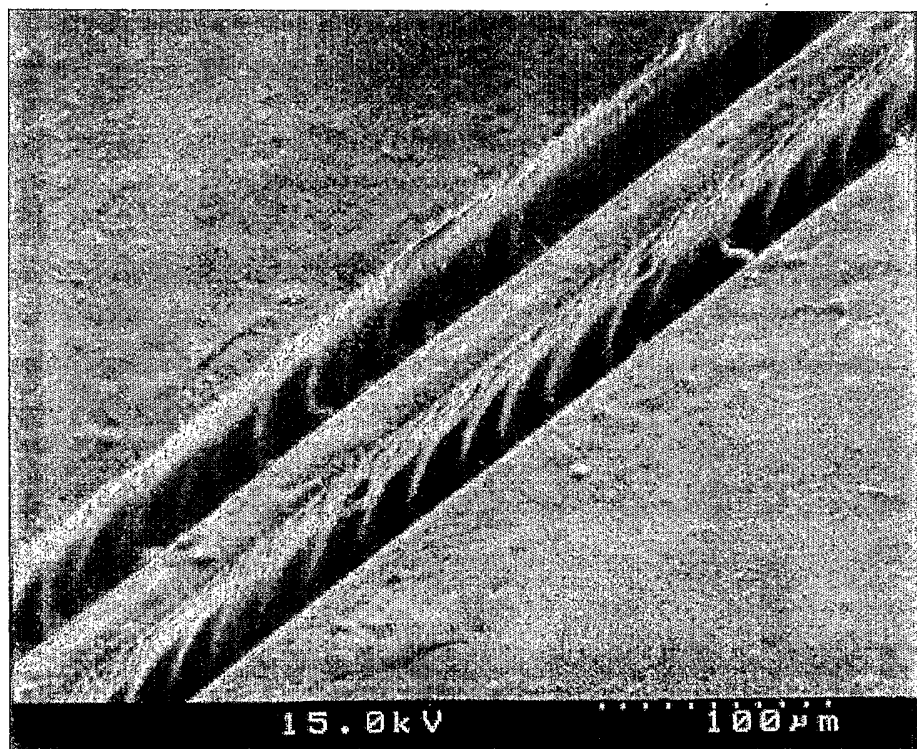


Fig. 2.4

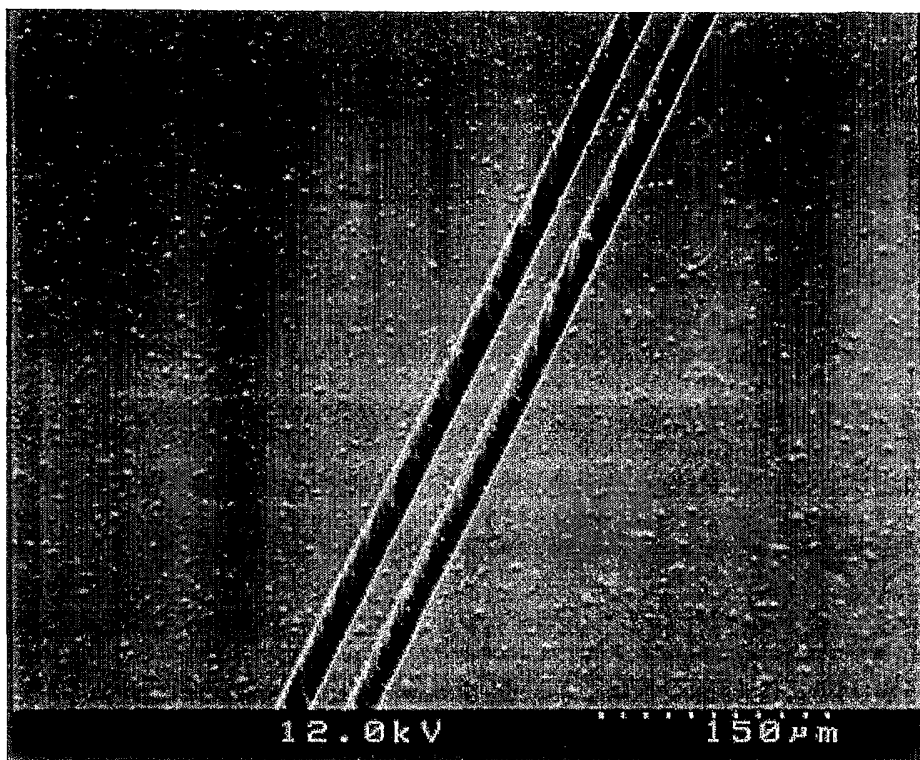


Fig. 2.5

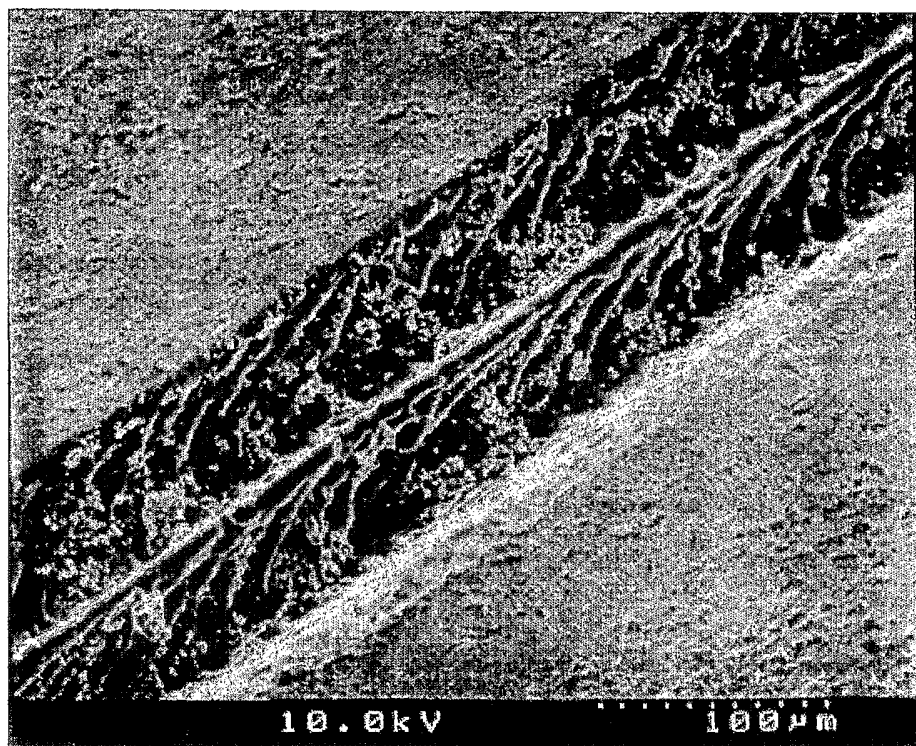


Fig. 2.6

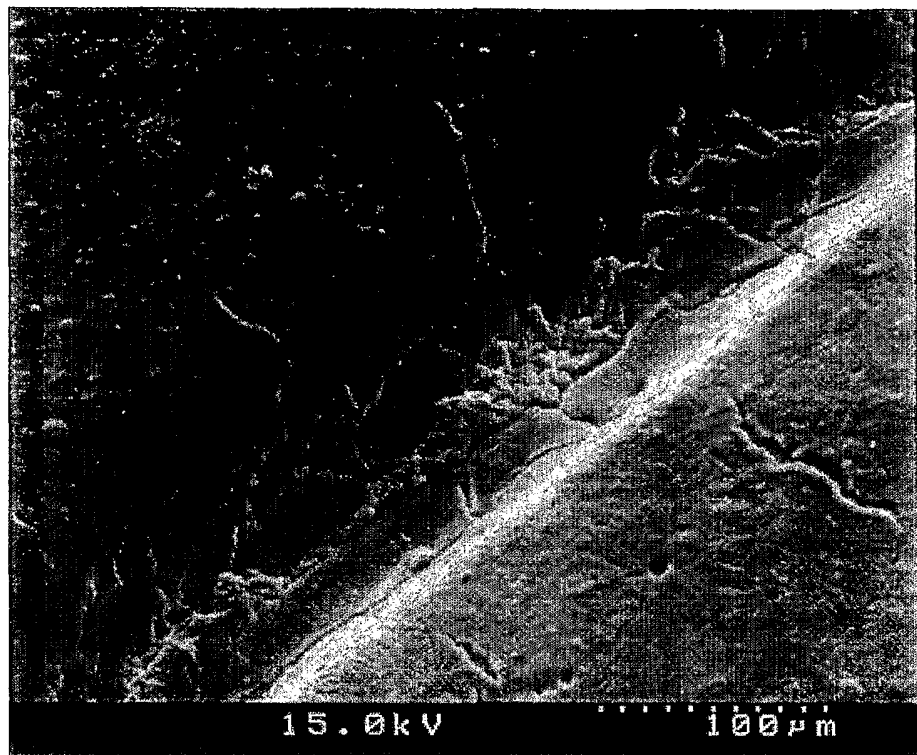


Fig. 2.7

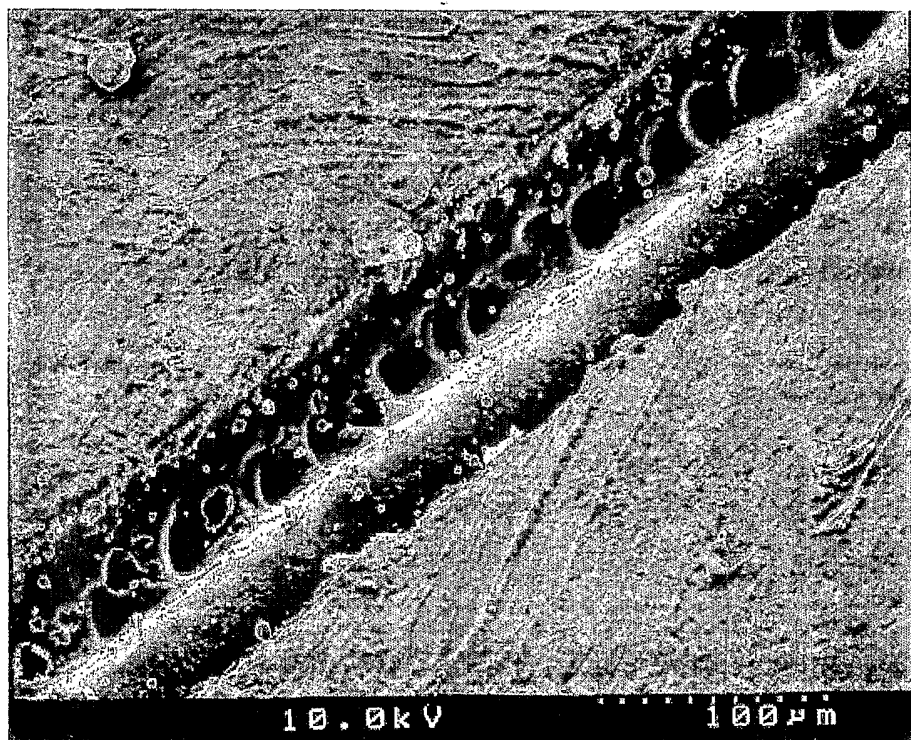


Fig. 2.8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B41C1/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B41C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 552 653 A (NIPPON PAINT CO LTD) 19 September 1979 (1979-09-19)	1,6
Y	page 1, line 63 -page 2, line 42 page 2, line 80 -page 3, line 127 examples	2-4
X	EP 0 405 464 A (NIPPON PAINT CO LTD ;AJINOMOTO KK (JP)) 2 January 1991 (1991-01-02) example 30 claim 11	1,6
X	EP 0 076 588 A (UNIROYAL INC) 13 April 1983 (1983-04-13) cited in the application page 3, line 14 - line 36 page 4, line 28 -page 7, line 32 examples	1,6
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2002

Date of mailing of the international search report

26/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wheelan, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/04162

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 93 23253 A (DU PONT) 25 November 1993 (1993-11-25) cited in the application page 3, line 32 -page 4, line 17 page 21, line 28 -page 22, line 5 example 12 -----	2-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/04162

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1552653	A	19-09-1979	JP 1112427 C	16-09-1982
			JP 52012004 A	29-01-1977
			JP 56046580 B	04-11-1981
			JP 1040932 C	23-04-1981
			JP 52064301 A	27-05-1977
			JP 55034415 B	06-09-1980
			AU 500110 B2	10-05-1979
			AU 1597976 A	19-01-1978
			CA 1056190 A1	12-06-1979
			DE 2631837 A1	03-02-1977
			DK 318476 A ,B,	18-01-1977
			FR 2318441 A1	11-02-1977
EP 0405464	A	02-01-1991	AU 639240 B2	22-07-1993
			AU 5787090 A	03-01-1991
			CA 2019824 A1	28-12-1990
			EP 0405464 A2	02-01-1991
			NZ 234263 A	28-10-1992
			US 5317080 A	31-05-1994
			JP 3250013 A	07-11-1991
EP 0076588	A	13-04-1983	US 4394435 A	19-07-1983
			AU 8853082 A	05-04-1984
			BR 8205601 A	30-08-1983
			CA 1178474 A1	27-11-1984
			DE 3274502 D1	15-01-1987
			EP 0076588 A2	13-04-1983
			JP 1284964 C	09-10-1985
			JP 58069235 A	25-04-1983
			JP 60008252 B	01-03-1985
			PL 238443 A1	06-06-1983
			ZA 8206871 A	27-07-1983
WO 9323253	A	25-11-1993	US 5804353 A	08-09-1998
			CA 2135050 A1	25-11-1993
			DE 69301729 D1	11-04-1996
			DE 69301729 T2	14-11-1996
			EP 0640044 A1	01-03-1995
			JP 2846955 B2	13-01-1999
			JP 7505840 T	29-06-1995
			WO 9323253 A1	25-11-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04162

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B41C1/05

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B41C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 552 653 A (NIPPON PAINT CO LTD) 19. September 1979 (1979-09-19)	1,6
Y	Seite 1, Zeile 63 -Seite 2, Zeile 42 Seite 2, Zeile 80 -Seite 3, Zeile 127 Beispiele	2-4
X	EP 0 405 464 A (NIPPON PAINT CO LTD ;AJINOMOTO KK (JP)) 2. Januar 1991 (1991-01-02) Beispiel 30 Anspruch 11	1,6
X	EP 0 076 588 A (UNIROYAL INC) 13. April 1983 (1983-04-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 14 - Zeile 36 Seite 4, Zeile 28 -Seite 7, Zeile 32 Beispiele	1,6
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. August 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Whe1an, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04162

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>WO 93 23253 A (DU PONT) 25. November 1993 (1993-11-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 32 -Seite 4, Zeile 17 Seite 21, Zeile 28 -Seite 22, Zeile 5 Beispiel 12</p> <p>-----</p>	2-4

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04162

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1552653 A	19-09-1979	JP 1112427 C	16-09-1982
		JP 52012004 A	29-01-1977
		JP 56046580 B	04-11-1981
		JP 1040932 C	23-04-1981
		JP 52064301 A	27-05-1977
		JP 55034415 B	06-09-1980
		AU 500110 B2	10-05-1979
		AU 1597976 A	19-01-1978
		CA 1056190 A1	12-06-1979
		DE 2631837 A1	03-02-1977
		DK 318476 A ,B,	18-01-1977
		FR 2318441 A1	11-02-1977
EP 0405464 A	02-01-1991	AU 639240 B2	22-07-1993
		AU 5787090 A	03-01-1991
		CA 2019824 A1	28-12-1990
		EP 0405464 A2	02-01-1991
		NZ 234263 A	28-10-1992
		US 5317080 A	31-05-1994
		JP 3250013 A	07-11-1991
EP 0076588 A	13-04-1983	US 4394435 A	19-07-1983
		AU 8853082 A	05-04-1984
		BR 8205601 A	30-08-1983
		CA 1178474 A1	27-11-1984
		DE 3274502 D1	15-01-1987
		EP 0076588 A2	13-04-1983
		JP 1284964 C	09-10-1985
		JP 58069235 A	25-04-1983
		JP 60008252 B	01-03-1985
		PL 238443 A1	06-06-1983
		ZA 8206871 A	27-07-1983
WO 9323253 A	25-11-1993	US 5804353 A	08-09-1998
		CA 2135050 A1	25-11-1993
		DE 69301729 D1	11-04-1996
		DE 69301729 T2	14-11-1996
		EP 0640044 A1	01-03-1995
		JP 2846955 B2	13-01-1999
		JP 7505840 T	29-06-1995
		WO 9323253 A1	25-11-1993